

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-302381

(43) 公開日 平成11年(1999)11月2日

(51) Int.Cl.⁸

C 0 8 G 73/10

73/14

識別記号

F I

C 0 8 G 73/10

73/14

審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願平10-288463

(22) 出願日 平成10年(1998)10月9日

(31) 優先権主張番号 特願平9-277645

(32) 優先日 平9(1997)10月9日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区蔵が関三丁目2番5号

(72) 発明者 入里 義広

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

化学株式会社内

(72) 発明者 助川 誠

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

化学株式会社内

(72) 発明者 加藤 敏雄

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

化学株式会社内

(74) 代理人 弁理士 若林 忠 (外4名)

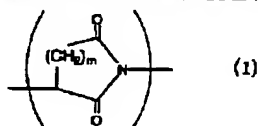
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 共重合体及びその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

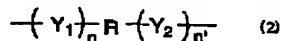
【課題】 生分解性を有し、耐久性に優れた吸水能を有する共重合体。

【解決手段】 分子内に一般式(1)及び一般式(2)で表される単量体単位を有する共重合体



(1)

(一般式(1)において、mは、1~2。)



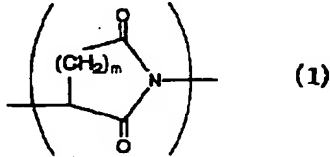
(一般式(2)において、Rは、炭化水素基であり、Y₁は、酸性アミノ酸残基のカルボキシル基側に結合できるものであり、-NH-、-NR₁-、-NR₂-NR₃-、-NHCO-、-NHSO₂-、-NHPO₂-などを表し、Y₂は、酸性アミノ酸残基のアミノ基側に結合できるものであり、-CO-、-SO₂-、-PO₂-、-NHCO-などを表す。n及びn'は、0以上の数。

R₁は、炭素原子数1乃至16の分岐していてもよいアルキル基で、R₂及びR₃は、水素又は炭素原子数1乃至16の分岐していてもよいアルキル基。)

【特許請求の範囲】

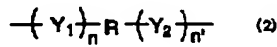
【請求項1】 分子内に一般式(1)【化1】及び一般式(2)【化2】で表される単量体単位を有する、一部に架橋構造を有する共重合体。

【化1】



(一般式(1)において、mは、1~2である。)

【化2】



(一般式(2)において、Rは、炭化水素基であり、Y₁は、酸性アミノ酸残基のカルボキシル基側に結合できるものであり、-NH-、-NR₁-、-NR₂-NR₃-、-NHCO-、-NHCO₂-、-NHPO₂-、-O-、-S-、-OCH₂CH₂NHCO-を表し、Y₂は、酸性アミノ酸残基のアミノ基側に結合できるものであり、-CO-、-SO₂-、-PO₂-、-NHCO-、-CH(OH)CH₂-、-CH₂CH(OH)-を表す。一般式(2)において、n及びn'は、それぞれ独立して、同一でも別個でもよい、0以上の数である。一般式(2)において、R₁は、炭素原子数1乃至16の分岐していてもよいアルキル基であり、R₂及びR₃は、それぞれ独立して、同一でも別個でもよい、水素又は炭素原子数1乃至16の分岐していてもよいアルキル基を表す。)

【請求項2】 一般式(2)【化2】において、n ≥ 1、かつ、n' ≥ 1である、請求項1に記載した共重合体。

【請求項3】 一般式(2)【化2】において、n ≥ 2、かつ、n' = 0である、請求項1に記載した共重合体。

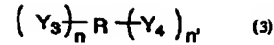
【請求項4】 一般式(2)【化2】において、n = 0、かつ、n' ≥ 2である、請求項1に記載した共重合体。

【請求項5】 一般式(2)【化2】において、Rが、ポリマーセグメントである、請求項1乃至4の何れかに記載した共重合体。

【請求項6】 N、N-ジメチルアミノホルムアミドに不溶性であることを特徴とする、請求項1乃至5の何れかに記載した共重合体。

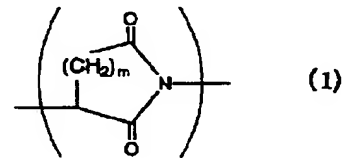
【請求項7】 酸性アミノ酸と一般式(3)【化3】で表される化合物を重合した重合体を架橋することを特徴とする、分子内に一般式(1)【化4】及び一般式(2)【化5】で表される単量体単位を有する、一部に架橋構造を有する共重合体の製造方法。

【化3】



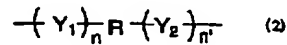
(一般式(3)において、Rは、炭化水素基であり、Y₃は、酸性アミノ酸残基のカルボキシル基側に反応できるものであり、-NH₂、-NHR₁、-NR₂-NR₃、H、-CONH₂、-SO₂NH₂、-PO₂NH₂、-OH、-SH、オキサゾリン基、イソシアナート基、イソチオシアナート基、エポキシ基、アジリジノ基、多価金属を表し、Y₄は、酸性アミノ酸残基のアミノ基側に反応できるものであり、-COOHもしくはその塩、エステル、酸ハロゲン化物、酸無水物、-SO₂Hもしくはその塩、エステル、酸ハロゲン化物、酸無水物、-PO₂Hもしくはその塩、エステル、酸ハロゲン化物、酸無水物、-NHCOOHもしくはその塩、エステル、酸ハロゲン化物、酸無水物、エポキシ基、イソシアナート基、イソチオシアナート基を表す。)

【化4】



(一般式(1)において、mは、1~2である。)

【化5】



(一般式(2)において、Rは、炭化水素基であり、Y₁は、酸性アミノ酸残基のカルボキシル基側に結合できるものであり、-NH-、-NR₁-、-NR₂-NR₃、-、-NHCO-、-NHCO₂-、-NHPO₂-、-O-、-S-、-OCH₂CH₂NHCO-を表し、Y₂は、酸性アミノ酸残基のアミノ基側に結合できるものであり、-CO-、-SO₂-、-PO₂-、-NHCO-、-CH(OH)CH₂-、-CH₂CH(OH)-を表す。一般式(2)において、n及びn'は、それぞれ独立して、同一でも別個でもよい、0以上の数である。一般式(2)において、R₁は、炭素原子数1乃至16の分岐していてもよいアルキル基であり、R₂及びR₃は、それぞれ独立して、同一でも別個でもよい、水素又は炭素原子数1乃至16の分岐していてもよいアルキル基を表す。)

【請求項8】 架橋前の重合体が、有機溶媒中で重合することを特徴とする、請求項7に記載した共重合体の製造方法。

【請求項9】 架橋前の重合体が、固体状態で重合することを特徴とする、請求項7に記載した共重合体の製造方法。

【請求項10】 架橋前の重合体が、酸触媒を用いて重

合することを特徴とする、請求項7乃至9の何れかに記載した共重合体の製造方法。

【請求項11】 請求項7乃至10の何れかの架橋前の共重合体を、多価アミン、多価アルコール、多価チオールからなる群より選択された、少なくとも一種を用いて架橋することを特徴とする、請求項7乃至10の何れかに記載の、共重合体の製造方法。

【請求項12】 多価化合物を共重合体に対して0.01乃至50モル%用いることを特徴とする、請求項7乃至11の何れかに記載の、共重合体の製造方法。

【請求項13】 一般式(2) [化5]において、 $n \geq 1$ 、かつ、 $n' \geq 1$ である、請求項7乃至12の何れかに記載した共重合体の製造方法。

【請求項14】 一般式(2) [化5]において、 $n \geq 2$ 、かつ、 $n' = 0$ である、請求項7乃至12の何れかに記載した共重合体の製造方法。

【請求項15】 一般式(2) [化5]において、 $n = 0$ 、かつ、 $n' \geq 2$ である、請求項7乃至12の何れかに記載した共重合体の製造方法。

【請求項16】 一般式(2) [化5]において、Rが、ポリマーセグメントである、請求項7乃至15の何れかに記載した共重合体の製造方法。

【請求項17】 N、N-ジメチルアミノホルムアミドに不溶性であることを特徴とする、請求項7乃至16の何れかに記載した共重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は新規な分解性を有する、吸水性樹脂等の前駆体として有効な共重合体及びその製造方法に関する。さらに詳しくは、紙オムツ用、農・園芸用等に使用される吸水体として、使用後、もしくは廃棄後に分解することで地球環境に優しい、吸水能に優れた高吸水性樹脂等の前駆体として有効な重合体に関する。

【0002】

【従来の技術】 吸水性樹脂は、自重の数十倍から数千倍の水を吸収できる樹脂であり、生理用品、紙おむつ、母乳パット、使い捨て雑巾等の衛生用品、創傷保護用ドレッシング材、医療用アンダーパット、パップ剤等の医療用品、ベット用シート、携帯用トイレ、ゲル芳香剤、ゲル消臭剤、吸汗性繊維、使い捨てカイロ等の生活用品、シャンプー、セット用ジェル剤、保湿剤等のトイレタリー用品、農・園芸用の保水材、切り花の延命剤、フローラルフォーム（切り花の固定化材）、育苗用苗床、水耕栽培、植生シート、種子テープ、流体播種、結露防止用農業用シート等の農・園芸用品、食品用トレー用鮮度保持材、ドリップ吸収性シート等の食品包装材、保冷材、生鮮野菜運搬用吸水性シート等の運搬用資材、結露防止用建築材料、土木・建築用のシーリング材、シールド工法の逸泥防止剤、コンクリート混和剤、ガスケット・パ

ッキング等の土木建築資材、光ファイバー等の電子機器のシール材、通信ケーブル用止水材、インクジェット用記録紙等の電気機器関連資材、汚泥の凝固剤、ガソリン、油類の脱水、水分除去剤等の水処理剤、捺染用の、水膨潤性玩具、人工雪等の幅広い分野に使用されている。また、その薬品徐放性を利用して、徐放性肥料、徐放性農薬、徐放性薬剤等の用途にも期待されている。さらにその親水性を利用して湿度調整材、電荷保持性を利用して帯電防止剤等への使用も期待される。

10 【0003】このような用途に使用されている吸水性樹脂としては、例えば、架橋ポリアクリル酸部分中和物（特開昭55-84304号、米国特許4625001号）、澱粉-アクリロニトリル共重合体の部分加水分解物（特開昭46-43995号）、澱粉-アクリル酸グラフト共重合体（特開昭51-125468号）、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体の加水分解物（特開昭52-14689号）、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸とアクリル酸の共重合架橋物（欧州特許0068189号）、カチオン性モノマーの架橋体（米国特許4906717号）、架橋イソブチレン-無水マレイン酸共重合体（米国特許4389513号）などが知られている。

【0004】ところが、これらの吸水性樹脂組成物は分解性を有しないため、使用後の廃棄が問題である。現状としては、これらの吸水性樹脂は、廃棄時には焼却処理する方法と埋め立てする方法が行われているが、焼却炉で処理する方法では、焼却時に発生する熱による炉材の損傷のほかに、地球の温暖化や酸性雨の原因となることが指摘されている。また、埋め立て処理する方法では、プラスチックは容積がかさばる、腐らないため地盤が安定しない等の問題があるうえ、埋め立てに適した場所がなくなってきたことが大きな問題となっている。

20 【0005】すなわち、これらの樹脂は分解性に乏しく、水中や土壌中では半永久的に存在するので、廃棄物処理における環境保全を考えると非常に重大な問題である。例えば紙おむつ、生理用品等の衛生材料に代表される使い捨て用途の樹脂の場合、それをリサイクルすれば多大な費用がかかり、焼却するにも大量であるため地球環境への負荷が大きい。また農・園芸用保水材として架橋ポリアクリル酸樹脂を使用した場合、土壌中で Ca^{2+} 等の多価イオンとコンプレックスを形成し、不溶性の層を形成すると報告されている（松本ら、高分子、42巻、8月号、1993年）。しかし、このような層はそのもの自体の毒性は低いと言われているが、自然界には全くないものであり、長期に渡るそれら樹脂の土中への蓄積による生態系への影響は不明であり、十分に調べる必要があり、その使用には慎重な態度が望まれる。同様に非イオン性の樹脂の場合、コンプレックスは形成しないが、非分解性のため土壌中へ蓄積する恐れがあり、その自然界への影響は疑わしい。

【0006】さらにこれらの重合系の樹脂は、人間の肌等に対して毒性の強いモノマーを使用しており、重合後の製品からこれを除去するために多くの検討がなされているが、完全に除くことは困難である。特に工業的規模での製造ではより困難となることが予想される。

【0007】一方、近年、「地球にやさしい素材」として分解性ポリマーが注目されており、これを吸水性樹脂として使用することも提案されている。このような用途に使用されている分解性を有する吸水性樹脂としては、例えばポリエチレンオキシド架橋体（特開平6-157795号等）、ポリビニルアルコール架橋体、カルボキシメチルセルロース架橋体（米国特許4650716号）、アルギン酸架橋体、澱粉架橋体、ポリアミノ酸架橋体などが知られている。この中でポリエチレンオキシド架橋体、ポリビニルアルコール架橋体は吸水量が小さく、特に生鮮食品の鮮度保持材、生理用品、紙おむつ、使い捨て雑巾、ペーパータオルなどの高い吸水能が要求される製品の素材として使用する場合、有用でない。

【0008】また、これらの化合物は特殊な菌のみしか、生分解することができないので、一般的な条件では分解性は遅かったり、もしくは全く分解しなかったりする。さらに分子量が大きくなると極端に分解性が低下する。また、カルボキシメチルセルロース架橋体、アルギン酸架橋体、デンプン架橋体等の糖類架橋体は、その分子内に強固な水素結合を多く含むために、分子間、ポリマー間の相互作用が強く、そのため分子鎖が広く開くことができず、吸収能は高くない。

【0009】一方、ポリアミノ酸を架橋して得られる樹脂は分解性を有するために地球環境にやさしく、また生体内に吸収されても酵素作用により消化吸収され、しかも生体内での抗原性を示さず、分解生成物も毒性がないことが明らかにされているので、人に対してもやさしい素材である。このような樹脂の記載例として、ポリγ-グルタミン酸にγ線を照射して高吸水能を有する樹脂を製造する方法が記載されている（岡岡ら、高分子論文集、50巻10号、755頁（1993年））。しかし、工業的な観点からは、この技術に用いる60Co照射設備は、放射能の遮断を行うためには大がかりな設備が必要であり、その管理にも十分な配慮が必要であるため現実的ではない。また出発物質であるポリグルタミン酸が高価であることも問題点である。また、酸性アミノ酸を架橋させてハイドロゲルを得る方法が報告されている（Akamatsuら、米国特許第3948863号；特公昭52-41309号、岩月ら、特開平5-279416号）。さらに架橋アミノ酸樹脂を吸水性ポリマーに用いる報告がされている（Sikesら、特表平6-506244号；米国特許第5247068号及び同第5284936号、鈴木ら、特開平7-309943号）。しかしいずれの報告の場合も、これらの樹脂は吸水性が必ずしも十分でなく、必ずしも実用的ではな

った。

【0010】そこで当発明者らは特開平7-224163号にて吸水能の高い吸水性樹脂を発明した。この樹脂は吸水能が高く非常に有望な樹脂ではあるが、非常に生分解性に優れるが故に微生物が存在する環境では耐久性に乏しい場合があった。すなわち、使用する用途によっては、生分解性樹脂として生分解速度の制御が必要であり、特に耐久性を必要とする用途では分解性の遅い樹脂が要望されていた。例えば農園芸用等の保水剤等に使用した場合、樹脂が短時間で分解すると使用回数が増えたり、作業等の手間がかかったりする。一方、土中にて樹脂の生分解が遅い方が有効に長時間、保水剤として作用することができ、有効である。すなわち、土中等にて、耐久性があり、長時間、吸水性樹脂として機能するが、一定期間使用後は土中等の微生物により生分解性し、蓄積しない樹脂が要望されていた。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明の目的は、上記のような従来の問題点を解決し、分解性を有し、高吸水性を有する吸水性樹脂の前駆体である、共重合体及びその製造方法に関する。

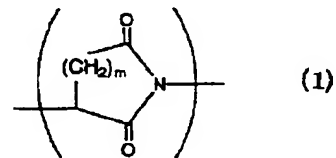
【0012】

【課題を解決するための手段】即ち本発明は、以下の【1】～【17】に記載した事項により特定される。

【0013】【1】 分子内に一般式（1）【化6】及び一般式（2）【化7】で表される単量体単位を有する、一部に架橋構造を有する共重合体。

【0014】

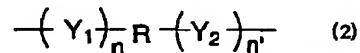
【化6】



（一般式（1）において、mは、1～2である。）

【0015】

【化7】



（一般式（2）において、Rは、炭化水素基であり、Y₁は、酸性アミノ酸残基のカルボキシル基側に結合できるものであり、-NH-、-NR₁-、-NR₂-NR₃-、-NHCO-、-NHCO₂-、-NHPO₂-、-O-、-S-、-OCH₂CH₂NHCO-を表し、Y₂は、酸性アミノ酸残基のアミノ基側に結合できるものであり、-CO-、-SO₂-、-PO₂-、-NHCO-、-CH(OH)CH₂-、-CH₂CH(OH)-を表す。一般式（2）において、n及びn'は、それぞれ独立して、同一でも別個でもよい、0以上の数である。

一般式(2)において、 R_1 は、炭素原子数1乃至16の分岐していてもよいアルキル基であり、 R_2 及び R_3 は、それぞれ独立して、同一でも別個でもよい、水素又は炭素原子数1乃至16の分岐していてもよいアルキル基を表す。)

[2] 一般式(2) [化7] において、 $n \geq 1$ 、かつ、 $n' \geq 1$ である、[1]に記載した共重合体。

[0016] [3] 一般式(2) [化7] において、 $n \geq 2$ 、かつ、 $n' = 0$ である、[1]に記載した共重合体。

[0017] [4] 一般式(2) [化7] において、 $n = 0$ 、かつ、 $n' \geq 2$ である、[1]に記載した共重合体。

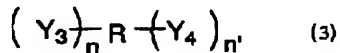
[0018] [5] 一般式(2) [化7] において、 R が、ポリマーセグメントである、[1]乃至[4]の何れかに記載した共重合体。

[0019] [6] N、N-ジメチルアミノホルムアミドに不溶性であることを特徴とする、[1]乃至[5]の何れかに記載した共重合体。

[0020] [7] 酸性アミノ酸と一般式(3) [化8]で表される化合物を重合した重合体をに架橋することを特徴とする、分子内に一般式(1) [化9]及び一般式(2) [化10]で表される単量体単位を有する、一部に架橋構造を有する共重合体の製造方法。

[0021]

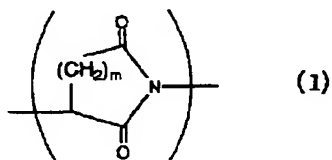
[化8]



(一般式(3)において、 R は、炭化水素基であり、 Y_1 は、酸性アミノ酸残基のカルボキシル基側に反応できるものであり、 $-NH_2$ 、 $-NHR_1$ 、 $-NR_2-NR_3$ 、 $-H$ 、 $-CONH_2$ 、 $-SO_2NH_2$ 、 $-PO_2NH_2$ 、 $-OH$ 、 $-SH$ 、オキサゾリン基、イソシアナート基、イソチオシアナート基、エポキシ基、アジリジノ基、多価金属を表し、 Y_4 は、酸性アミノ酸残基のアミノ基側に反応できるものであり、 $-COOH$ もしくはその塩、エステル、酸ハロゲン化物、酸無水物、 $-SO_3H$ もしくはその塩、エステル、酸ハロゲン化物、酸無水物、 $-PO_3H$ もしくはその塩、エステル、酸ハロゲン化物、酸無水物、 $-NHCOOH$ もしくはその塩、エステル、酸ハロゲン化物、酸無水物、エポキシ基、イソシアナート基、イソチオシアナート基を表す。)

[0022]

[化9]

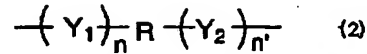


(1)

(一般式(1)において、 m は、1~2である。)

[0023]

[化10]



(一般式(2)において、 R は、炭化水素基であり、 Y_1 は、酸性アミノ酸残基のカルボキシル基側に結合できるものであり、 $-NH-$ 、 $-NR_1-$ 、 $-NR_2-NR_3-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-NHCO_2-$ 、 $-NHPO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-OCH_2CH_2NHCO-$ を表し、 Y_2 は、酸性アミノ酸残基のアミノ基側に結合できるものであり、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-PO_2-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CH(OH)CH_2-$ 、 $-CH_2CH(OH)-$ を表す。一般式(2)において、 n 及び n' は、それぞれ独立して、同一でも別個でもよい、0以上の数である。一般式(2)において、 R_1 は、炭素原子数1乃至16の分岐していてもよいアルキル基であり、 R_2 及び R_3 は、それぞれ独立して、同一でも別個でもよい、水素又は炭素原子数1乃至16の分岐していてもよいアルキル基を表す。)

[8] 架橋前の重合体が、有機溶媒中で重合することを特徴とする、[7]に記載した共重合体の製造方法。

[0024] [9] 架橋前の重合体が、固体状態で重合することを特徴とする、[7]に記載した共重合体の製造方法。

[0025] [10] 架橋前の重合体が、酸触媒を用いて重合することを特徴とする、[7]乃至[9]の何れかに記載した共重合体の製造方法。

[0026] [11] [7]乃至[10]の何れかの架橋前の共重合体を、多価アミン、多価アルコール、多価チオールからなる群より選択された、少なくとも一種を用いて架橋することを特徴とする、[7]乃至[10]の何れかに記載の、共重合体の製造方法。

[0027] [12] 多価化合物を共重合体に対して0.01乃至50モル%用いることを特徴とする、

[7]乃至[11]の何れかに記載の、共重合体の製造方法。

[0028] [13] 一般式(2) [化7]において、 $n \geq 1$ 、かつ、 $n' \geq 1$ である、[7]乃至[12]の何れかに記載した共重合体の製造方法。

[0029] [14] 一般式(2) [化7]において、 $n \geq 2$ 、かつ、 $n' = 0$ である、[7]乃至[12]の何れかに記載した共重合体の製造方法。

[0030] [15] 一般式(2) [化7]において、 $n = 0$ 、かつ、 $n' \geq 2$ である、[7]乃至[12]の何れかに記載した共重合体の製造方法。

[0031] [16] 一般式(2) [化7]において、 R が、ポリマーセグメントである、[7]乃至[15]の何れかに記載した共重合体。

[0032] [17] N、N-ジメチルアミノホルム

アミドに不溶性であることを特徴とする、[7]乃至[16]の何れかに記載した共重合体の製造方法。

【0033】

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態について、詳細に説明する。

(1) 共重合体の構造

本発明の共重合体は、生分解性を制御や、物性改良、新規物性付与等を目的として、酸性ポリアミノ酸の一部に共重合成分を含有した、架橋構造を含むことを特徴とする共重合体である。すなわち、無水酸性ポリアミノ酸（ポリコハク酸イミド又はポリグルタル酸イミド）の一部に共重合成分を含有し、かつ、架橋構造を含むことを特徴とする。本発明に係る共重合体は吸水性ポリマー等の中間体であり、吸水性ポリマーへと誘導した後、得られる共重合体は水に対して不溶性である。そのためには、本発明の共重合体も十分に架橋した重合体である必要がある。本発明の共重合体の架橋度の目安としては、共重合体が非プロトン性極性有機溶媒に不溶であることである。特にN、N-ジメチルアミノホルムアミドはポリコハク酸イミドの良溶媒であることから架橋度の指標となる。すなわち、本発明の共重合体は、このN、N-ジメチルアミノホルムアミドに対する不溶性を発現するために架橋構造が存在することを特徴とする。しかし、共重合体は分子量、架橋度に分布を持つものであるから、架橋度が不十分であるためにN、N-ジメチルアミノホルムアミドに対して溶解性である成分を含有していても構わない。

【0034】本発明に使用される共重合体は、大きく分けるとポリマー基本骨格、架橋部分からなる。以下、これらを分けて説明する。

【0035】(1-1) 共重合体のポリマー基本骨格
本発明の共重合体の基本骨格は、単量体単位（「繰り返し単位」と同義語。）として、一般式(1)で表わされるグルタミン酸の酸イミド（グルタル酸イミド）またはアスパラギン酸の酸イミド（コハク酸イミド）と、一般式(2)で表わされる共重合体成分からなる。共重合体成分はさらに、一般式(2)におけるRで表わされる炭化水素基と、酸性アミノ酸のアミノ基及び／もしくはカルボキシル基と結合基からなる。本発明では、グルタミン酸またはアスパラギン酸を便宜的に酸性アミノ酸と呼び、共重合体中のグルタル酸イミド及び／またはコハク酸イミドを便宜的にポリコハク酸イミド残基と呼び、共重合体中の炭化水素基及びアミノ酸イミド残基との結合部分を共重合体成分と呼ぶ。本発明の共重合体成分が酸性ポリアミノ酸と結合した場合は、酸性ポリアミノ酸のアミノ基及びカルボキシル基の3官能基の少なくとも2つと結合するので、ポリコハク酸イミド残基ではなく、酸性ポリアミノ酸の構成成分である、酸性ポリアミノ酸残基となる。この場合、酸性ポリアミノ酸残基は2価又は3価の結合を持つ。酸性ポリアミノ酸残基と共重合体

を形成する炭化水素基との結合は、酸性アミノ酸残基のカルボキシル基側では、アミド結合、ヒドラジド結合、エステル結合、チオエステル結合等があり、酸性アミノ酸残基のアミノ基側では、アミド結合、スルホンアミド結合、ホスホンアミド結合、イミド結合、尿素結合、チオ尿素結合、ホスホ尿素結合、ウレタン結合、チオウレタン結合、アルキルアミノ結合が挙げられる。このとき酸性ポリアミノ酸残基と、共重合体を形成する炭化水素基との結合は二種以上の混合であっても構わない。ここで酸性ポリアミノ酸残基と炭化水素基との結合は多官能性であるが、2官能性の場合を例にとると、次の4通りが存在する。すなわち、重合時に、酸性アミノ酸のアミノ基のみと反応する官能基が結合したもの、カルボキシル基のみと反応する官能基が結合したもの、アミノ基およびカルボキシル基両方と反応する官能基が結合したもの、アミノ基及びカルボキシル基と片方のみと反応する官能基が別個に結合したものである。言い換えれば、反応する前の有機化合物は、酸性アミノ酸のアミノ基のみと反応する官能基を2個以上持つもの、カルボキシル基のみと反応する官能基を2個以上もつもの、アミノ基およびカルボキシル基両方と反応する官能基を2個以上持つもの、アミノ基及びカルボキシル基と片方のみと反応する官能基を1個以上ずつ持つものである。これらの結合は、酸性アミノ酸のアミノ基のみと反応する官能基が結合したもの、カルボキシル基のみと反応する官能基が結合したものは、炭化水素基をはさんで同じ結合であるのに対して、アミノ基およびカルボキシル基両方と反応する官能基が結合したもの、アミノ基及びカルボキシル基と片方のみと反応する官能基が別個に結合したものは、炭化水素基をはさんで、結合が異なる場合が多い。この中でアミノ基のみと反応する官能基とカルボキシル基のみと反応する官能基を併せてもつ有機化合物のみが、N末端からC末端への規則性を有し、アミノ基およびカルボキシル基両方と反応する官能基を有するものは方向性はなく、ランダムである。一方、酸性アミノ酸のアミノ基のみと結合する官能基を有するもの及びカルボキシル基のみと結合する官能基を有するものは、炭化水素基を境にN末端とC末端が逆転する。共重合体を形成する炭化水素基は特に限定されないが、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基及びこれらの混合であっても構わない。これらは直鎖状、分岐構造、環状構造を含んでもよい。また、その炭素原子の一部を、O、N、Sで置換されていてもよい。

【0036】ここで、本発明の樹脂中の一般式(2)で表される共重合体成分が生分解性に乏しい場合は、ポリアミノ酸残基部分のみが生分解を受け、炭化水素基部分が残存することになる。この残存部分を他の方法等にて分解または回収等の処理ができる場合は共重合体成分が生分解性に乏しくても構わないが、そうでない場合は共重合体成分が生分解性の方が好ましく、さらには完全

に生分解する方が特に好ましい。本発明の炭化水素基は、生分解性を速くしたい場合は炭素数が少ない脂肪族炭化水素基が好ましく、一般的に炭素数1~20が好ましく、炭素数1から12がより好ましく、1~6が特に好ましい。生分解性を遅くしたい場合は炭素数が多めの脂肪族炭化水素基、炭素数の少ない芳香族炭化水素基を導入しても構わない。例えば、炭素数4~20の脂肪族炭化水素基、炭素数6~20の芳香族炭化水素基が好ましく、炭素数4~12の脂肪族炭化水素基、炭素数6~12の芳香族炭化水素基がより好ましく、炭素数4~6の脂肪族炭化水素基、炭素数6~10の芳香族炭化水素基が特に好ましい。また、炭化水素基の炭素原子の一部をO、N、Sで置換しても好ましい。この場合、置換されたヘテロ原子の間に挟まれた炭化水素基は1~12が好ましく、1~10がより好ましく、1~6が特に好ましい。

【0037】本発明の炭化水素基は、実際は酸性アミノ酸残基と上記の結合にて繋がっているが、ここでは便宜的に、その具体例を、酸性アミノ酸残基と炭化水素基との間の結合を水素で置換した形で表す。

【0038】例えば、CH₄、CH₃CH₃、CH₃CH₂CH₃、CH₃CH₂CH₂CH₃、CH₃(CH₂)₃CH₃、CH₃(CH₂)₄CH₃、CH₃(CH₂)₅CH₃、CH₃(CH₂)₆CH₃、CH₃(CH₂)₇CH₃、CH₃(CH₂)₈CH₃、CH₃(CH₂)₉CH₃、CH₃(CH₂)₁₀CH₃、CH₃(CH₂)₁₁CH₃、CH₃(CH₂)₁₂CH₃、CH₃(CH₂)₁₃CH₃、CH₃(CH₂)₁₄CH₃、CH₃(CH₂)₁₅CH₃、CH₃(CH₂)₁₆CH₃、CH₃(CH₂)₁₇CH₃、CH₃(CH₂)₁₈CH₃、CH₃OCH₂CH₃、CH₃CH₂OCH₂CH₃、CH₃CH₂OCH₂CH₂CH₃、CH₃OCH₂CH₂CH₂CH₃、CH₃CH₂OCH₂CH₂OCH₂CH₃、CH₃CH₂O(CH₂CH₂O)₂CH₂CH₃、CH₃CH₂O(CH₂CH₂O)₃CH₂CH₃、CH₃CH₂O(CH₂CH₂O)₄CH₂CH₃、CH₃CH₂O(CH₂CH₂O)₅CH₂CH₃、CH₃CH₂O(CH₂CH₂O)₆CH₂CH₃、CH₃CH₂CH₂OCH₂CH₂CH₃、CH₃CH₂CH₂OCH₂CH₂OCH₂CH₂CH₃、CH₃CH₂CH₂O(CH₂CH₂CH₂O)₂CH₂CH₂CH₃、CH₃CH₂CH₂O(CH₂CH₂CH₂O)₃CH₂CH₂CH₃、CH₃CH₂CH₂O(CH₂CH₂CH₂O)₄CH₂CH₂CH₃、CH₃CH₂CH₂O(CH₂CH₂CH₂O)₅CH₂CH₂CH₃、CH₃CH₂CH₂O(CH₂CH₂CH₂O)₆CH₂CH₂CH₃、CH₃SCH₂CH₃、CH₃CH₂SCH₂CH₃、CH₃CH₂SCH₂CH₂CH₃、CH₃CH₂SCH₂CH₂CH₂CH₃、C

H₃SCH₂CH₂CH₂CH₃、CH₃CH₂SCH₂CH₂SCH₂CH₃、CH₃CH₂S(CH₂CH₂S)₂CH₂CH₃、CH₃CH₂S(CH₂CH₂S)₃CH₂CH₃、CH₃CH₂CH₂SCH₂CH₂CH₃、CH₃CH₂CH₂SCH₂CH₂CH₂SCH₂CH₂CH₃、CH₃CH₂CH₂S(CH₂CH₂CH₂S)₂CH₂CH₂CH₃、CH₃CH₂CH₂H₂S(CH₂CH₂CH₂S)₃CH₂CH₂CH₃、CH₃N(CH₃)CH₂CH₃、CH₃CH₂N(CH₃)CH₂CH₃、CH₃CH₂N(CH₃)CH₂CH₂CH₃、CH₃N(CH₃)CH₂CH₂CH₂CH₃、CH₃CH₂N(CH₃)CH₂CH₂N(CH₃)CH₂CH₃、CH₃CH₂N(CH₃)CH₂CH₂N(CH₃)CH₂CH₂N(CH₃)CH₂CH₃、CH₃CH₂N(CH₃)CH₂CH₂N(CH₃)CH₂CH₂N(CH₃)CH₂CH₂N(CH₃)CH₂CH₃、CH₃CH₂N(CH₃)CH₂CH₂N(CH₃)CH₂CH₂N(CH₃)CH₂CH₂N(CH₃)CH₂CH₂N(CH₃)CH₂CH₃、CH₃CH₂CH₂N(CH₃)CH₂CH₂N(CH₃)CH₂CH₂N(CH₃)CH₂CH₂N(CH₃)CH₂CH₂N(CH₃)CH₂CH₃、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、ベンゼン、インデン、ナフタレン、アズレン、フルオレン、フェナントレン、アントラセン、アセナフテン、ビフェニレン、ナフタセン、ビレン、ペンタレン、ヘプタレン、a s-インダセン、s-インダセン、フェナレン、フルオランテン、アセフェナントリレン、アセアントリレン、トリフェニレン、クリセン、ペリレン、デカリン、フラン、チオフェン、ピロール、2H-ピロール、オキサゾール、イソオキサゾール、チアゾール、イソチアゾール、イミダゾール、ピラゾール、フラザン、ピラン、ビリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、2-ピロリン、ピロリジン、2-イミダゾリン、イミダゾリジン、2-ピラゾリン、ピラゾリジン、ビペリジン、ビペラジン、モルホリン、キヌクリジン、インドール、イソインドール、ベンゾフラン、ベンゾチオフェン、インドリジン、4H-クロメン、キノリン、イソキノリン、4H-キノリジン、プリン、1H-インダゾール、キナゾリン、シンノリン、キノキサリン、フタラジン、プテリジン、カルバゾール、アクリジン、フェナントリジン、キサンテン、フェナジン、フェノチアジン、フェノキサチイン、フェノキサジン、チアントレン、インドリン、イソインドリン、クロマン、イソクロマン等が挙げられる。

【0039】また、以下の例【化11】が挙げられる。

【0040】

【化11】



50

ドロキシブチレート、ポリヒドロキシバリレート、ポリグリコール酸等の脂肪族ポリエステル類、ポリフェニレンオキシド、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリエチレンオキシド-ポリプロピレンオキシド共重合体、PE S等のポリエーテル類、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン11、ナイロン12、芳香族アミド等のポリアミド類、ポリブタジエン、クロロブレンゴム、シリコーンゴム、スチロール樹脂、S-B-S型（スチレン-ブタジエン-スチレン型）三元ブロック共重合体、フェノール樹脂、ポリウレタン、メラニン樹脂、尿素樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポナイト等の熱可塑性樹脂、セルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、プロピルセルロース、アセチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース、硝酸セルロース、酢酸セルロース等のセルロース類、デンプン、キチン、キトサン、ペクチン、アミロペクチン、アルギン酸、マンナン、プルラ

ン、カードラン、デキストラン、デキストリン、グリコーゲン、オリゴ糖等の多糖類、カゼイン、コラーゲン、ゼラチン、グルテン、ケラチン、大豆蛋白、プロタミン、ポリリジン等の蛋白質、アラビヤゴム、グアーガム、チクル、コーバルゴム、ダンマルゴム、タラカントゴム、ローカストビーンガム等の天然ゴム、リグニン、リグノセルロース等のリグニン類が挙げられる。これらは1種でも2種以上の混合であっても構わない。

【0042】これらの中で、水溶性もしくは極性の高いポリマーセグメントが吸水性樹脂に誘導したときに吸水能が高くなるので好ましい。例えば、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリエチレンオキシド-ポリプロピレンオキシド共重合体、セルロース、メチルセルロース、アセチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース、デンプン、キチン、キトサン、アルギン酸、ブルラン、カードラン、デキストラン、デキストリン、オリゴ糖等の多糖類、カゼイン、ゼラチン、グルテン、ケラチン、大豆蛋白、プロタミン、ポリリジン等の蛋白質、リグニン等が挙げられる。また、生分解性を有するポリマーセグメントが好ましい。例えば、6量体以下のポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、分子量9万以下のポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、分子量2万以下のポリエチレンオキシド、分子量4000以下のポリプロピレンオキシド、低分子量のポリエチレンオキシド-ポリプロピレンオキシド共重合体、6-ナイロンオリゴマー、もしくはセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、アセチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース、デンプン、キチン、キトサン、ペクチン、アミロペクチン、アルギン酸、マンナン、ブルラン、カードラン、デキストラン、デキストリン、グリコーゲン、オリゴ糖等の多糖類、カゼイン、ゼラチン、グルテン、ケラチン、大豆蛋白、プロタミン、ポリリジン等の蛋白質、リグニン等の天然物が挙げられる。

【0043】さらに工業的に利用でき、安全性に優れる方が好ましい。例えば、6量体以下のポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、分子量9万以下のポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、分子量2万以下のポリエチレンオキシド、分子量4000以下のポリプロピレンオキシド、低分子量のポリエチレンオキシド-ポリプロピレンオキシド共重合体、もしくはセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、アセチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、デンプン、キチン、キトサン、アルギン酸、デキストリン等の多糖類、カゼイン、ゼラチン、ポリリジン等の蛋白質、リグニン等の天然物が挙げられる。

【0044】本発明の炭化水素基は、実際は酸性アミノ酸残基と上記の結合にて繋がっているが、2価以上である必要がある。すなわち、一般式(2)中、 $n+n'$ が2以上でなければならない。ポリマーでない低分子の有機化合物から誘導された場合は $n+n'$ は2~10が好ましく、2~6がより好ましく、2~3が特に好ましい。炭化水素基がポリマーである場合は、 $n+n'$ は特に限定されない。これらの炭化水素基は、無置換でも、置換していてもよい。置換基としては、炭素原子数1から18の分岐していてもよいアルキル基、炭素原子数3から8のシクロアルキル基、アラルキル基、置換していてもよいフェニル基、置換していてもよいナフチル基、炭素原子数1から18の分岐していてもよいアルコキシ基、アラルキルオキシ基、フェニルチオ基、炭素原子数1から18の分岐していてもよいアルキルチオ基、炭素原子数1から18の分岐していてもよいアルキルアミノ基、炭素原子数1から18の分岐していてもよいジアルキルアミノ基、炭素原子数1から18の分岐していてもよいトリアルキルアンモニオ基、水酸基、アミノ基、メルカプト基、スルホニル基、スルホン基、ホスホン基及びこれらの塩、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基等が挙げられる。

【0045】具体的な例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプチルデシル基、オクチルデシル基等のアルキル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等のシクロアルキル基、ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、フェニルブチル基等のアラルキル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、クロロフェニル基、ピフェニル基等のフェニル基、ナフチル基、メチルナフチル基等のナフチル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、デシルオキシ基、ウンデシルオキシ基、ドデシルオキシ基、トリデシルオキシ基、テトラデシルオキシ基、ペンタデシルオキシ基、ヘキサデシルオキシ基、ヘプチルデシルオキシ基、オクチルデシルオキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基、ベンジルオキシ基、トリルオキシ基等のアラルキルオキシ基、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基、ノニルチオ基、デシルチオ基、ウンデシルチオ基、ドデシルチオ基、トリデシルチオ基、テトラデシルチオ基、ペンタデシルチオ基、ヘキサデシルチオ基、ヘプチルデシルチオ基、オクチルデシルチオ基等のアルキルチオ基、フェニルチオ基、トリルチオ基等のアリールチオ基、ベンジルチオ基

等のアラルキルチオ基、メチルアミノ基、エチルアミノ基、プロピルアミノ基、ブチルアミノ基、ペンチルアミノ基、ヘキシルアミノ基、ヘプチルアミノ基、オクチルアミノ基、ノニルアミノ基、デシルアミノ基、ウンデシルアミノ基、ドデシルアミノ基、トリデシルアミノ基、テトラデシルアミノ基、ペンタデシルアミノ基、ヘキサデシルアミノ基、ヘプチルデシルアミノ基、オクチルデシルアミノ基等のアルキルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジペンチルアミノ基、ジヘキシルアミノ基、ジヘプチルアミノ基、ジオクチルアミノ基、ジノニルアミノ基、ジデシルアミノ基、ジウンデシルアミノ基、ジドデシルアミノ基、ジトリデシルアミノ基、ジテトラデシルアミノ基、ジペンタデシルアミノ基、ジヘキサデシルアミノ基、ジヘプチルデシルアミノ基、ジオクチルデシルアミノ基、エチルメチルアミノ基、メチルプロピルアミノ基等のジアルキルアミノ基、トリメチルアンモニオ基、トリエチルアンモニオ基、トリプロピルアンモニオ基、トリブチルアンモニオ基、トリペンチルアンモニオ基、トリヘキシルアンモニオ基、トリヘプチルアンモニオ基、トリオクチルアンモニオ基、トリノニルアンモニオ基、トリデシルアンモニオ基、トリウンデシルアンモニオ基、トリドデシルアンモニオ基、トリデシルアンモニオ基、トリテトラデシルアンモニオ基、トリペンタデシルアンモニオ基、トリヘキサデシルアンモニオ基、トリヘプチルデシルアンモニオ基、トリオクチルデシルアンモニオ基、ジメチルエチルアンモニオ基、ジメチルベンジルアンモニオ基、メチルジベンジルアンモニウム基等のトリアルキルアンモニウム基、水酸基、アミノ基、メルカプト基、カルボキシル基、スルホン基、ホスホン基及びこれらの塩、メチルオキシカルボニル基、エチルオキシカルボニル基、プロピルオキシカルボニル基、ブチルオキシカルボニル基、ペンチルオキシカルボニル基、ヘキシルオキシカルボニル基、ヘプチルオキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基、ノニルオキシカルボニル基、デシルオキシカルボニル基、ウンデシルオキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基、トリデシルオキシカルボニル基、テトラデシルオキシカルボニル基、ペンタデシルオキシカルボニル基、ヘキサデシルオキシカルボニル基、ヘプチルデシルオキシカルボニル基、オクチルデシルオキシカルボニル基等のアルキルオキシカルボニル基、メチルカルボニルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基、プロピルカルボニルオキシ基、ブチルカルボニルオキシ基、ペンチルカルボニルオキシ基、ヘキシルカルボニルオキシ基、ヘプチルカルボニルオキシ基、オクチルカルボニルオキシ基、ノニルカルボニルオキシ基、デシルカルボニルオキシ基、ウンデシルカルボニルオキシ基、ドデシルカルボニルオキシ基、トリデシルカルボニルオキシ基、テトラデシルカルボニルオキシ基、ペンタデシルカルボニルオキシ基、

ヘキサデシルカルボニルオキシ基、ヘプチルデシルカルボニルオキシ基、オクチルデシルカルボニルオキシ基等のアルキルカルボニルオキシ基等が挙げられる。また共重合体としては他のアミノ酸成分であっても構わない。

【0046】アミノ酸成分の具体例としては、例えば、20種類の必須アミノ酸、L-オルニチン、一連の α -アミノ酸、 β -アラニン、 γ -アミノ酪酸、中性アミノ酸、酸性アミノ酸、酸性アミノ酸の ω -エステル、塩基性アミノ酸、塩基性アミノ酸のN置換体、アスパラギン酸-L-フェニルアラニン2量体（アスパルテム）等のアミノ酸及びアミノ酸誘導体、L-システイン酸等のアミノスルホン酸等を挙げることができる。 α -アミノ酸は、光学活性体（L体、D体）であっても、ラセミ体であってもよい。本発明の共重合体中の酸性アミノ酸残基の量は特に限定されないが、その量は目的とする樹脂の使用の形態によって変わってくる。例えば、紙おむつ用等の吸水性樹脂の中間体として使用する場合は、共重合体成分の組成比が小さい方が好ましい。すなわち、吸水性樹脂へと誘導した場合に、共重合体成分の組成比が小さい方が単位重量あたりのイオン密度が高くなるために、吸水量は高くなるので好ましい。また、生分解性の速度も速くなる。共重合体の組成比としては、共重合体の単量体単位として、0.01~50モル%が好ましい。特に0.1~10モル%が好ましい。

【0047】一方、熱可塑性を発現させるために融点を持たせたり、機械的強度等を向上させる目的とか、生分解性を遅くする目的の場合は、これらの共重合体成分の組成比としては、共重合体の単量体単位として、10~95モル%が好ましい。特に20~80モル%が好ましい。本発明の共重合体はブロック・コポリマーであっても、ランダム・コポリマーであっても構わない。また、グラフトであっても構わない。この中で高い吸水性を有するポリアスパラギン酸及びグルタミン酸との共重合体が好ましく、さらに工業的生産に適したポリアスパラギン酸との共重合体の場合が特に好ましい。

【0048】(1-2) 共重合体の架橋部分

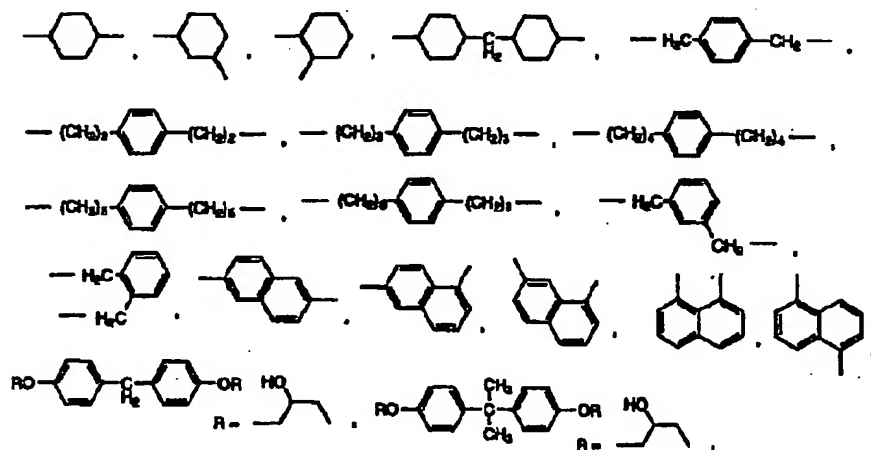
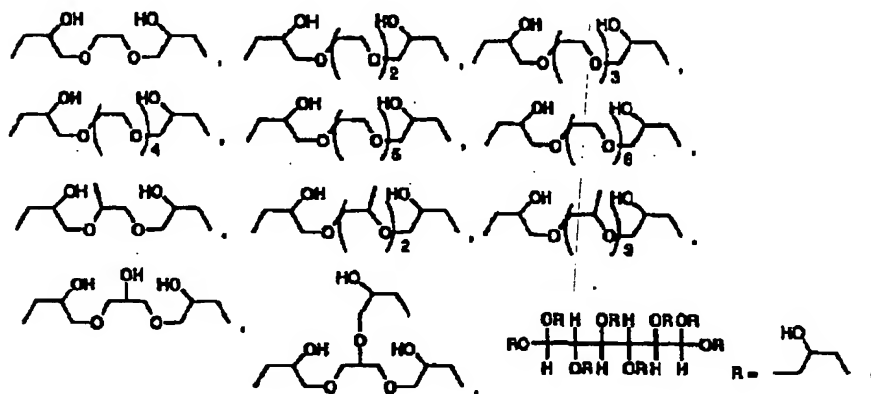
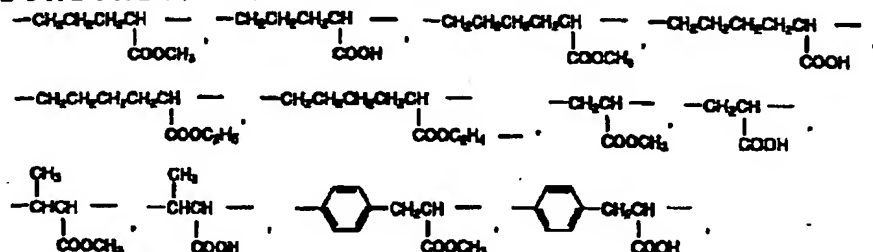
本発明に使用される共重合体は架橋体である。共重合体の架橋部分は、その構造として特に限定されないが、結合部分と連結する部分に分かれる。結合部分は、アミド結合、エステル結合、チオエステル結合である。これらは一種類の結合の単独でも、複数の結合の混合であっても構わない。連結部分は特に限定されないが、以下に具体例を挙げる。

【0049】例えば、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_5-$ 、 $-(\text{CH}_2)_6-$ 、 $-(\text{CH}_2)_7-$ 、 $-(\text{CH}_2)_8-$ 、 $-(\text{CH}_2)_9-$ 、 $-(\text{CH}_2)_{10}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_{11}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_{12}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_{13}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_{14}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_{15}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_{16}-$ 、 $-(\text{CH}_2)$

19

20

17-, -(CH₂)₁₈-, -CH₂CH₂O-, - *H₂CH₂O) 3-, -(CH₂CH₂CH₂O) 4
 (CH₂CH₂O) 2-, -(CH₂CH₂O) 3-, -, -(CH₂CH₂CH₂O) 5-, -(CH₂CH
 -(CH₂CH₂O) 4-, -(CH₂CH₂O) 5 2CH₂O) 6-,
 -, -(CH₂CH₂O) 6-, -CH₂CH₂CH₂ [0050].
 O-, -(CH₂CH₂CH₂O) 2-, -(CH₂C* [化12]



これらの連結部分は、無置換でも、置換していてもよい。

【0051】置換基としては、炭素原子数1から18の分岐していてもよいアルキル基、炭素原子数3から8のシクロアルキル基、アラルキル基、置換していてもよいフェニル基、置換していてもよいナフチル基、炭素原子数1から18の分岐していてもよいアルコキシ基、アラルキルオキシ基、フェニルチオ基、炭素原子数1から1

8の分岐していてもよいアルキルチオ基、炭素原子数1から18の分岐していてもよいアルキルアミノ基、炭素原子数1から18の分岐していてもよいジアルキルアミノ基、炭素原子数1から18の分岐していてもよいトリアルキルアンモニウム基、水酸基、アミノ基、メルカプト基、スルホニル基、スルホン酸基、ホスホン酸基及びこれらの塩、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基等が挙げられる。

【0052】具体的な例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプチルデシル基、オクチルデシル等のアルキル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等のシクロアルキル基、ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、フェニルブチル基等のアラルキル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、クロロフェニル基、ピフェニル基等のフェニル基、ナフチル基、メチルナフチル基等のナフチル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、デシルオキシ基、ウンデシルオキシ基、ドデシルオキシ基、トリデシルオキシ基、テトラデシルオキシ基、ペンタデシルオキシ基、ヘキサデシルオキシ基、ヘプチルデシルオキシ基、オクチルデシルオキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基、ベンジルオキシ基、トリルオキシ基等のアラルキルオキシ基、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基、ノニルチオ基、デシルチオ基、ウンデシルチオ基、ドデシルチオ基、トリデシルチオ基、テトラデシルチオ基、ペンタデシルチオ基、ヘキサデシルチオ基、ヘプチルデシルチオ基、オクチルデシルチオ基等のアルキルチオ基、フェニルチオ基、トリルチオ基等のアリールチオ基、ベンジルチオ基等のアラルキルチオ基、メチルアミノ基、エチルアミノ基、プロピルアミノ基、ブチルアミノ基、ペンチルアミノ基、ヘキシルアミノ基、ヘプチルアミノ基、オクチルアミノ基、ノニルアミノ基、デシルアミノ基、ウンデシルアミノ基、ドデシルアミノ基、トリデシルアミノ基、テトラデシルアミノ基、ペンタデシルアミノ基、ヘキサデシルアミノ基、ヘプチルデシルアミノ基、オクチルデシルアミノ基等のアルキルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジペンチルアミノ基、ジヘキシルアミノ基、ジヘプチルアミノ基、ジオクチルアミノ基、ジノニルアミノ基、ジデシルアミノ基、ジウンデシルアミノ基、ジドデシルアミノ基、ジトリデシルアミノ基、ジテトラデシルアミノ基、ジペンタデシルアミノ基、ジヘキサデシルアミノ基、ジヘプチルデシルアミノ基、ジオクチルデシルアミノ基、エチルメチルアミノ基、メチルプロピルアミノ基等のジアルキルアミノ基、トリメチルアンモニオ基、トリエチルアンモニオ基、トリプロピルアンモニオ基、トリブチルアンモニオ基、トリペンチルアンモニオ基、トリヘキシルアンモニオ基、トリヘプチルアンモニオ基、トリオクチルアンモニオ基、トリノニルアンモニオ基、トリデシルアンモニオ基、トリウンデシルアン

モニオ基、トリドデシルアンモニオ基、トリデシルアンモニオ基、トリテトラデシルアンモニオ基、トリペンタデシルアンモニオ基、トリヘキサデシルアンモニオ基、トリヘプチルデシルアンモニオ基、トリオクチルデシルアンモニオ基、ジメチルエチルアンモニオ基、ジメチルベンジルアンモニオ基、メチルジベンジルアンモニウム基等のトリアルキルアンモニウム基、水酸基、アミノ基、メルカプト基、カルボキシル基、スルホン基、ホスホン基及びこれらの塩、メチルオキシカルボニル基、エチルオキシカルボニル基、プロピルオキシカルボニル基、ブチルオキシカルボニル基、ペンチルオキシカルボニル基、ヘキシルオキシカルボニル基、ヘプチルオキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基、ノニルオキシカルボニル基、デシルオキシカルボニル基、ウンデシルオキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基、トリデシルオキシカルボニル基、テトラデシルオキシカルボニル基、ペンタデシルオキシカルボニル基、ヘキサデシルオキシカルボニル基、ヘプチルデシルオキシカルボニル基、オクチルデシルオキシカルボニル基等のアルキルオキシカルボニル基、メチルカルボニルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基、プロピルカルボニルオキシ基、ブチルカルボニルオキシ基、ペンチルカルボニルオキシ基、ヘキシルカルボニルオキシ基、ヘプチルカルボニルオキシ基、オクチルカルボニルオキシ基、ノニルカルボニルオキシ基、デシルカルボニルオキシ基、ウンデシルカルボニルオキシ基、ドデシルカルボニルオキシ基、トリデシルカルボニルオキシ基、テトラデシルカルボニルオキシ基、ペンタデシルカルボニルオキシ基、ヘキサデシルカルボニルオキシ基、ヘプチルデシルカルボニルオキシ基、オクチルデシルカルボニルオキシ基等のアルキルカルボニルオキシ基等が挙げられる。

【0053】この中で架橋基の分子量が大きくなると相対的に単量体単位あたりの分子量が大きくなり、単位重量当たりの吸水量が小さくなるので、架橋基の分子量は小さい方がいい。また製造法が簡単なものが好ましい。その中でも、無置換、メチル基、エチル基、メトキシ基、メチルオキシカルボニル基、メチルカルボニルオキシ基、水酸基、アミノ基、メルカプト基、カルボキシル基、スルホン基、ホスホン基及びこれらの塩が好ましい。さらに保水剤としては、極性基の方が好ましいので、無置換、水酸基、アミノ基、メルカプト基、カルボキシル基、スルホン基、ホスホン基及びこれらの塩が特に好ましい。ここで架橋部分の量は特に限定されないが、重合体全体に対する単量体単位として、0.1～20モル%が好ましく、0.5～10モル%がより好ましい。

【0054】(2) 共重合体の製造方法

共重合体の製造方法は、特に限定されないが、ここでは吸水性樹脂として、より有用な架橋ポリアスバラギン酸イミド共重合体すなわち架橋ポリコハク酸イミド共重

合体を中心に説明する。架橋ポリコハク酸イミド共重合体は、一般的に、まず、ポリコハク酸イミド共重合体を製造し、それを場合によっては架橋することによって得られる。以下、その詳細について説明する。

【0055】(3) ポリコハク酸イミド共重合体の製造方法

ポリコハク酸イミド共重合体の製造方法は特に限定されないが、ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカル・ソサエティー (J. Amer. Chem. Soc.), 80巻, 3361頁〜(1958年)、特開平6-65360号、USP5484945号(長友ら)等に記載の方法の方法の応用にて製造することができる。すなわち、リン酸等の酸触媒存在下、固体状態、もしくは有機溶剤中にて、酸性ポリアミノ酸と、共重合体成分となりうる化合物と共に熱重合する方法である。本発明の共重合体成分となりうる化合物は、酸性アミノ酸のカルボキシル基またはアミノ基と反応できる官能基を2個以上有する化合物である。本発明では、共重合体成分となりうる化合物を便宜的に共重合試剤と呼ぶ。共重合試剤中の、酸性アミノ酸のカルボキシル基と反応できる官能基としては、特に限定されないが、アミノ基、アルキルアミノ基、水酸基、チオール基、ヒドラジノ基、カルバモイル基、スルホンアミド基、ホスホンアミド基、イソシアナート基、エポキシ基、オキサゾリル基、カルボジイミド基等が挙げられる。共重合試剤中の、酸性アミノ酸のアミノ基と反応できる官能基としては、特に限定されないが、カルボキシル基、スルホン酸基、ホスホン酸基、イソシアナート基、エポキシ基、反応性二重結合、反応性三重結合等が挙げられる。これらの官能基のアスパラギン酸もしくはグルタミン酸との反応は、特に限定されず、有機化学的反応は全て用いることができる。例えば、脱水縮合、付加、置換反応等が挙げられる。

【0056】ここで共重合試剤中の官能基と酸性アミノ酸との反応は、次の4通りが存在する。すなわち、重合時に、酸性アミノ酸のアミノ基のみと反応するもの、カルボキシル基のみと反応するもの、アミノ基およびカルボキシル基両方と反応するもの、一部がアミノ基のみと反応し、残りがカルボキシル基のみと反応するものである。このことは、重合中の分子量増加に影響し、アミノ基とのみ反応する官能基とカルボキシル基のみと反応する官能基を併せてもつものと、アミノ基およびカルボキシル基両方と結合する官能基を有するものは高分子量化が可能であるが、アミノ基のみと結合する官能基を有するものは高分子量化を行うためには、その使用量を低く抑える必要がある。共重合試剤は上記条件を満たしていれば、特に限定されないが、例えば、多価アミン、多価アルコール、多価チオール、多価カルボン酸、多価スルホン酸、多価ホスホン酸、多価ヒドラジン化合物、多価カルバモイル化合物、多価スルホンアミド化合物、多価ホ

スホンアミド化合物、多価エポキシ化合物、多価イソシアナート化合物、多価イソチオシアナート化合物、多価アジリジン化合物、多価カーバメイト化合物、多価カルバミン酸化合物、多価オキサゾリン化合物、多価反応性不飽和結合化合物、多価金属等が挙げられる。これらの架橋剤は2種類以上を併用して用いても構わない。また、アミノカルボン酸、アミノスルホン酸、アミノホスホン酸、ヒドロキシカルボン酸、メルカプトカルボン酸、メルカプトスルホン酸、メルカプトホスホン酸等が挙げられる。

【0057】具体的な例として、ヒドラジン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 4-ブタンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、テトラデカメチレンジアミン、ヘキサデカメチレンジアミン、1-アミノ-2, 2-ビス(アミノメチル)ブタン、テトラアミノメタン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、ビス(2-アミノエチル)エーテル、ビス(3-アミノプロピル)エーテル、ビス(4-アミノブチル)エーテル、ビス(5-アミノペンチル)エーテル、ビス(6-アミノヘキシル)エーテル、ビス(12-アミノドデシル)エーテル、1, 2-ビス(2'-アミノエトキシ)エタン、1, 2-ビス(3'-アミノプロボキシ)エタン、1, 2-ビス(4'-アミノブトキシ)エタン、1, 3-ビス(2'-アミノエトキシ)プロパン、1, 3-ビス(3'-アミノプロボキシ)プロパン、ビス(アミノエチルオキシエチル)エーテル、ビス(アミノプロピルオキシプロピル)エーテル、ビス(アミノブチルオキシブチル)エーテル等の脂肪族ポリアミン、ノルボルネンジアミン、1, 3-ジアミノシクロヘキサン、1, 4-シクロヘキサレンジアミン、1, 3, 5-トリアミノシクロヘキサン、イソホロレンジアミン、ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、ビス-2, 2-(4'-アミノシクロヘキシル)プロパン等の脂環式ポリアミン、キシリレンジアミン、ビス(アミノエチル)ベンゼン、ビス(アミノプロピル)ベンゼン、ビス(アミノブチル)ベンゼン、トリス(アミノメチル)ベンゼン、トリス(アミノエチル)ベンゼン、フェニレンジアミン、トリレンジアミン、キシリレンジアミン、アミノベンジルアミン、ビス-2, 2-(4'-アミノフェニル)プロパン等の芳香族ポリアミン類、リジン、オルニチンに代表されるような塩基性アミノ酸もしくはそれらのエステル類、シスチン、システアミン、リジンのジケトピペラジン、オルニチンのジケトピペラジン等のポリアミン類、シスタミン等のモノアミノ化合物がジスルフィド結合により結合したもの及びその誘導体、ポリリジン、アミノ酸が2個以上ペプチド結合により結合したポリペプチド

等のポリアミン、ジエチレントリアミントリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ポリエチレンポリアミン、1, 2-エタンジチオール、1, 3-プロパンジチオール、1, 4-ブタンジチオール、1, 6-ヘキサジチオール、ペンタエリスリチオール等の脂肪族ポリチオール、シクロヘキサジチオール等の脂環式ポリチオール、キシリレンジチオール、ベンゼンジチオール、トルエンジチオール等の芳香族ポリチオール、トリメチロールプロパントリス(チオグリコレート)、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトプロピオネート) 10 ペンタエリスリトールテトラキス(チオグリコレート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート) ポリチオール等のエステル類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、ヘブタンジオール、ヘキサジオール、ヘキサジオール、ヘブタンジオール、オクタンジオール、ノナンジオール、デカンジオール、ウンデカンジオール、ドデカンジオール、ヘキサデカンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ペンタエチレングリコール、ヘキサエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラプロピレングリコール、ペンタプロピレングリコール、ヘキサプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン、ジグリセリン、EO変性グリセリン、CL変性グリセリン、トリメチロールエタン、トリエチロールエタン、トリブチロールエタン、トリヘキサノールエタン、トリメチロールプロパン、トリエチロールプロパン、トリプロパノールプロパン、トリブチロールプロパン、トリヘキサノールプロパン、EO変性トリメチロールプロパン、CL変性トリメチロールプロパン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジベンタエリスリトール、EO変性ベンタエリスリトール、CL変性ベンタエリスリトール、ソルビトール、EO変性ソルビトール、キシリレンジオール、ビス(ヒドロキシエチル)ベンゼン、ビス(ヒドロキシプロピル)ベンゼン、ビス(ヒドロキシメチル)ベンゼン、トリス(ヒドロキシエチル)ベンゼン、シクロヘキサジオール、ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサジオール等のポリオール類、カテコール、ハイドロキノン、レゾルシノール、ピロガロール、ジヒドロキシフラン、ジヒドロキシピリジン等のフェノール類、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、1, 2, 3-プロパントリカルボン酸、1, 3, 5-ペンタントリカルボン酸、2-メチルプロパントリカルボン酸、1, 1, 2-エタントリカルボン酸、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸、m

eso-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸、1, 2, 4, 5-シクロヘキサジテトラカルボン酸、テトラヒドロフラン-2, 3-ジカルボン酸、テトラヒドロフラン-3, 4-ジカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、シトコラン酸、メサコン酸、ショウノウ酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、1, 2-ナフタレンジカルボン酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸、ナフタレン-1, 5-ジカルボン酸、ナフタレン-1, 6-ジカルボン酸、1, 4, 5, 8-ナフタレントトラカルボン酸等の多価カルボン酸が挙げられる。

【0058】さらに、エピクロリヒドリン、エビブロムヒドリン、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、トリエチレングリコールジグリシジルエーテル、テトラエチレングリコールジグリシジルエーテル、ペンタエチレングリコールジグリシジルエーテル、ヘキサエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、EO変性トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、CL変性トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ジトリメチロールプロパンジグリシジルエーテル、ジトリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、EO変性ジトリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、CL変性ジトリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールジグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールトリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、EO変性ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、CL変性ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、ジベンタエリスリトールジグリシジルエーテル、ジベンタエリスリトールトリグリシジルエーテル、ジベンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、EO変性ジベンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、CL変性ジベンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、N, N-ジグリシジルアニリン、N, N-ジグリシジルトルイジン、ビス-2, 2-(4'-グリシジロキシシクロヘキシル)プロパン、フタル酸ジグリシジルエーテル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエーテル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエーテル、ジグリシジール-p-オキシ安息香酸、レゾルシノールジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、ビスフェノールSジグリシジルエーテル、ビニルシクロヘキセンジオキシド、アリサイクリック・ジエボキシ・アセタール、アリサイクリック・ジエボキシ・アジペート、アリサイクリック・ジエボキシ・カルボキシレート

等のポリエポキシ化合物、エチレンジイソシアナート、プロピレンジイソシアナート、1,3-ジイソシアナトプロパン、ブチレンジイソシアナート、ペンタメチレンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、ヘプタメチレンジイソシアナート、オクタメチレンジイソシアナート、ノナメチレンジイソシアナート、デカメチレンジイソシアナート、ウンデカメチレンジイソシアナート、ドデカメチレンジイソシアナート、ヘキサデカメチレンジイソシアナート、ビス(2-イソシアナトエチル)エーテル、ビス(3-イソシアナトプロピル)エーテル、ビス(4-イソシアナトブチル)エーテル、ビス(5-イソシアナトペンチル)エーテル、ビス(6-イソシアナトヘキシル)エーテル、ビス(12-イソシアナトドデシル)エーテル、1,2-ビス(2'-イソシアナトエトキシ)エタン、1,2-ビス(3'-イソシアナトプロポキシ)エタン、1,2-ビス(4'-イソシアナトブトキシ)エタン、1,3-ビス(2'-イソシアナトエトキシ)プロパン、1,3-ビス(3'-イソシアナトプロポキシ)プロパン、ビス(イソシアナトエチルオキシエチル)エーテル、ビス(イソシアナトプロピルオキシプロピル)エーテル、ビス(イソシアナトブチルオキシブチル)エーテル、キシリレンジイソシアナート、ビス(イソシアナトエチル)ベンゼン、ビス(イソシアナトプロピル)ベンゼン、ビス(イソシアナトブチル)ベンゼン、トリス(イソシアナトメチル)ベンゼン、トリス(イソシアナトエチル)ベンゼン、シクロヘキサレンジイソシアナート、ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、イソホロレンジイソシアナート、ノルボルネレンジイソシアナート、ビス-2,2-(4'-イソシアナトシクロヘキシル)プロパン等のポリイソシアナート類、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、アルミニウム、ジルコニウム、モリブデン、ルテチウム、ロジウム、パラジウム、カドニウム、錫、タンガステン、白金、金、水銀、サマリウム、ユーロビウム等の多価金属イオン等が挙げられる。

【0059】また、アミノ酢酸、3-アミノプロピオン酸、4-アミノブタン酸、5-アミノペンタン酸、6-アミノヘキサン酸、7-アミノヘプタン酸、8-アミノオクタン酸、9-アミノノナン酸、10-アミノデカン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸、14-アミノテトラデカン酸、16-アミノヘキサデカン酸、アミノ酢酸、3-アミノプロピオン酸、4-アミノブタン酸、5-アミノペンタン酸、6-アミノヘキサン酸、7-アミノヘプタン酸、8-アミノオクタン酸、9-アミノノナン酸、10-アミノデカン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸、14-アミノテトラデカン酸、16-アミノヘキサデカン酸、3-アミノ安息香酸、4-アミノ安息香酸、4-

(アミノメチル)安息香酸、4-(2'-アミノエチル)安息香酸等のアミノカルボン酸、ヒドロキシ酢酸、3-ヒドロキシプロピオン酸、4-ヒドロキシブタン酸、5-ヒドロキシペンタン酸、6-ヒドロキシヘキサン酸、7-ヒドロキシヘプタン酸、8-ヒドロキシオクタン酸、9-ヒドロキシノナン酸、10-ヒドロキシデカン酸、11-ヒドロキシウンデカン酸、12-ヒドロキシドデカン酸、14-ヒドロキシテトラデカン酸、16-ヒドロキシヘキサデカン酸、サリチル酸、3-ヒドロキシ安息香酸、4-ヒドロキシ安息香酸、4-(ヒドロキシメチル)安息香酸、4-(2'-ヒドロキシエチル)安息香酸、バニリン酸プロトカテック酸、没食子酸等のヒドロキシカルボン酸、メルカプト酢酸、3-メルカプトプロピオン酸、4-メルカプトブタン酸、5-メルカプトペンタン酸、6-メルカプトヘキサン酸、7-メルカプトヘプタン酸、8-メルカプトオクタン酸、9-メルカプトノナン酸、10-メルカプトデカン酸、11-メルカプトウンデカン酸、12-メルカプトドデカン酸、14-メルカプトテトラデカン酸、16-メルカプトヘキサデカン酸等のメルカプトカルボン酸等が挙げられる。

【0060】また、炭化水素基として、ポリマーセグメントを用いる場合の例を示す。例えば、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリエチレン、ポリプロピレン、ABS樹脂、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル-ポリ塩化ビニリデン共重合体、ポリアクリロニトリル、ポリブタジエン、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、ポリメチルメタクリレート、ポリエチルメタクリレート、ポリアルキルメタクリレート、ポリアルキルアルキレート、ポリアリールアミン等のエチレン不飽和単量体の重合により生成した樹脂、ビスフェノールA型芳香族ポリカーボネート、ビスフェノールS型芳香族ポリカーボネート、ビスフェノールF型芳香族ポリカーボネート等のポリカーボネート類、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等の芳香族ポリエステル類、ポリ乳酸、ポリブチレンサクシネート、ポリカプロラクトン、ポリヒドロキシブチレート、ポリヒドロキシバリレート、ポリグリコール酸等の脂肪族ポリエステル類、ポリフェニレンオキシド、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリエチレンオキシド-ポリプロピレンオキシド共重合体、PES等のポリエーテル類、ポリエチレンイミン、ポリエチレンスルフィド、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン11、ナイロン12、芳香族アミド等のポリアミド類、ポリブタジエン、クロロブレンゴム、シリコーンゴム、スチロール樹脂、S-B-S型(スチレン-ブタジエン-スチレン型)三元ブロック共重合体、フェノール樹脂、ポリウレタン、メラニン樹脂、尿素樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポナイ

ト等の熱可塑性樹脂、セルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、プロピルセルロース、アセチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース、硝酸セルロース、酢酸セルロース等のセルロース類、デンプン、キチン、キトサン、ペクチン、アミロペクチン、アルギン酸、マンナン、プルラン、カードラン、デキストラン、デキストリン、グリコーゲン、オリゴ糖等の多糖類、カゼイン、コラーゲン、ゼラチン、グルテン、セラチン、大豆蛋白、プロタミン、ポリリジン等の蛋白質、アラビヤゴム、グアーゴム、チクル、コーバルゴム、ダンマルゴム、タラカントゴム、ローカストビーンゴム等の天然ゴム、リグニン、リグノセルロース等のリグニン類が挙げられる。

【0061】これらの中で生分解性を有するものが好ましい。例えば、6量体以下のポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、分子量9万以下のポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、分子量2万以下のポリエチレンオキシド、分子量4000以下のポリプロピレンオキシド、低分子量のポリエチレンオキシド-ポリプロピレンオキシド共重合体、もしくはセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、アセチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、デンプン、キチン、キトサン、アルギン酸、デキストリン等の多糖類、カゼイン、ゼラチン、ポリリジン等の蛋白質、リグニン等の天然物が挙げられる。これらは1種でも2種以上を混合して用いても構わない。

【0062】本発明のポリコハク酸イミド共重合体の製造は、有機溶媒中に行うことができる。アスバラギン酸塩に対して用いる非プロトン性極性有機溶剤の使用量は、アスバラギン酸塩100重量部に対して50~800重量部の範囲が好ましい。この使用量が800重量部以下であると、ポリコハク酸イミドの分子量を高くする上でより好ましく、同時に経済的にも有利である。また、この使用量が50重量部以上であると、ポリコハク酸イミドの析出や粘性増加を防止する上でより好ましい。

【0063】アスバラギン酸無水物の塩又はアスバラギン酸に対して用いる脂肪族含硫有機溶剤の使用量は、アスバラギン酸無水物の塩（又は酸）100重量部に対して50~800重量部の範囲が好ましい。この使用量が800重量部以下であると、ポリコハク酸イミドの分子量を高くする上でより好ましく、同時に経済的にも有利である。また、この使用量が50重量部以上であると、ポリコハク酸イミドの析出や粘性増加を防止する上でより好ましい。

【0064】アスバラギン酸塩、アスバラギン酸無水物の塩又はアスバラギン酸に対して用いるフェノール類有機溶剤の使用量は、アスバラギン酸塩酸塩（又は、無水物の塩、酸）100重量部に対して20~1500重量

部の範囲が望ましく、30~1200重量部の範囲が好ましく、50~1000重量部の範囲がより好ましい。この使用量が特定量（望ましくは1500、好ましくは1200、より好ましくは1000重量部）以下であることは、ポリコハク酸イミドの分子量を高くする上でより好ましく、同時に経済的にも有利である。また、この使用量が特定量（望ましくは20、好ましくは30、より好ましくは50重量部）以上であることは、ポリコハク酸イミドの析出や粘性増加を防止する上でより好ましい。なお、クレゾール系の溶剤については、o-クレゾールを単独で用いるよりも、溶解性に優れたm-クレゾールやp-クレゾールを用いる方が、溶剤の使用量が少ない場合でも反応系が固化し難く攪拌が容易である等の点で好ましい。例えばo-クレゾールを単独で用いる場合、その使用量はアスバラギン酸塩100重量部に対し200重量部以上が望ましいが、m-クレゾールやp-クレゾールを用いる場合はかなり少ない量でも優れた結果が得られる。

【0065】本発明においては、このような有機溶剤中で、アスバラギン酸、その塩又はその無水物の塩を脱水縮合してポリコハク酸イミドを得る。この脱水縮合反応は、単に反応系を所望の温度に加熱するだけで進行する。脱水縮合の際の反応系の温度は、特に制限されない。但し、塩を用いる場合は、温度を100℃以上にすることが塩の脱離の点から望ましい。また、温度を230℃以下、更に200℃以下にすることが、アスバラギン酸無水物の塩やポリコハク酸イミド等の熱分解反応が起こり難くなる点から好ましい。脱水縮合反応は、必要に応じて不活性ガス雰囲気下で行うことが望ましく、不活性ガスを溶媒中にバブリングしながら行うことも望ましい。この反応は常圧下でも行うことができ、溶媒の沸点によっては減圧下で行ってもよい。

【0066】原料としてアスバラギン酸を用いる場合は、高分子量のポリコハク酸イミドを良好に製造する為に、触媒として縮合りん酸を用いる。この縮合りん酸としては従来より知られるものを適宜使用でき、必要に応じて所望のP2O5含量のもの（即ち所望の組成のもの）を使用すればよい。具体的には、りん酸、オルトリン酸、ピロリン酸、トリポリリン酸、テトラリン酸等が挙げられる。

【0067】本発明に用いられる縮合りん酸の使用量は、アスバラギン酸100重量部に対して1~100重量部の範囲内が望ましく、5~55重量部の範囲内が好ましく、25~55重量部の範囲内がより好ましい。この使用量が特定量（望ましくは100、好ましくは55重量部）以下であることは、ポリコハク酸イミドの着色や収率の低下を防止する点で好ましい。この使用量が特定量（望ましくは1、好ましくは5、より好ましくは25重量部）以上であることは、ポリコハク酸イミドの分子量をより高くする点で好ましい。また、原料としてア

スバラギン酸塩又はアスバラギン酸無水物の塩を用いる場合も、触媒として上述の縮合りん酸を使用することもできる。

【0068】また、縮合りん酸以外の触媒も適宜使用できる。すなわち、この脱水縮合反応は、無触媒でも進行するが、反応温度を下げ反応時間を短くできることから、触媒を用いることが好ましい。この触媒としては、塩酸、磷酸、硫酸、p-トルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸等のプロトン酸、周期表第II、II I、IV、V族の金属、または、その塩等が挙げられる。10 具体的には、亜鉛末、錫末、アルミニウム、マグネシウム等の金属；酸化亜鉛、酸化錫、酸化マグネシウム、酸化チタン等の金属酸化物；塩化錫、塩化マグネシウム、塩化アルミニウム、塩化リチウム、塩化カルシウム等の金属ハロゲン化物；炭酸亜鉛、炭酸マグネシウム等の金属炭酸塩；オクタン酸錫、酢酸錫、酢酸亜鉛等の有機カルボン酸塩；硫酸亜鉛、硫酸アルミニウム等の硫酸塩；トリフルオロメタンスルホン酸錫、トリフルオロメタンスルホン酸亜鉛、メタンスルホン酸錫、p-トルエンスルホン酸亜鉛等の有機スルホン酸塩；等が挙げられる。20 その他、ジブチルチンオキサイド等の上記各金属の有機金属酸化物；チタニウムイソプロポキサイド等の上記各金属の金属アルコキシド；商品名ダウエックス、商品名アンバーライト等のイオン交換樹脂；等が挙げられる。上述の各触媒の使用量は、通常、アスバラギン酸、その塩、又はその無水物の塩100重量部に対して0.001〜50重量部である。また触媒として、塩化リチウム、塩化カルシウム等の金属ハロゲン化物を使用すると、有機溶剤の使用量を削減できる。特に、反応系内でポリコハク酸イミドが析出する場合でも、この金属ハロ30 ゲン化物を使用すれば、反応マスの流動性を失わせることなく高分子量のポリコハク酸イミドが得られる。

【0069】アスバラギン酸無水物の塩の脱水縮合反応において、例えば塩酸塩を用いる場合は、塩酸と水が副生する。この塩酸はガスとして系外へ容易に除去でき、水は系外へ留去させればよい。したがって、本発明の方法においては、生成するポリコハク酸イミドの単離操作は容易である。

【0070】本発明において、副生した水を反応系外に留去させる方法は特に限定されず、有機溶剤と水との共沸による留去でもよいし、共沸せずに留去してもよい。また、水と共沸等により反応系から有機溶剤の少なくとも一部を除去し、モレキュラシーブ等で脱水する等して水分量を少なくした有機溶剤を系内に戻す操作等を行なうこともできる。但し、本発明において、特に、水より40 高い沸点を有する有機溶剤を用いる場合は、有機溶剤を反応系に残しつつ脱水するという簡易な工程が可能となり、工業化する上で溶剤を脱水することに伴う設備が不要となる。

【0071】以上のような工程に従い、高分子量のポリ

コハク酸イミドが容易に得られる。本発明においては、特に、重量平均分子量約3万以上のポリコハク酸イミドが得られるので、ジシクロヘキシルカルボジイミド等の縮合剤で高分子化処理する工程なども不要となる。こうして得られたポリコハク酸イミド共重合体を用いて、架橋ポリコハク酸イミド共重合体を製造する。

【0072】ここで、ポリコハク酸イミド共重合体中の共重合体と結合した酸性アミノ酸は酸性ポリアミノ酸残基として存在し、ポリマー鎖中に存在する場合は2つまたは3つの共重合体成分と結合した形で存在し、末端の場合は1つの共重合体成分と結合した形で存在する。酸性アミノ酸は、コハク酸イミド、グルタル酸イミドまたは一つのカルボキシル基が結合に関与せずに存在する酸性ポリアミノ酸残基として存在する。

【0073】(4) 架橋ポリコハク酸イミド共重合体の製造方法

架橋ポリコハク酸イミド共重合体の製造方法としては、特に限定されないが、ポリコハク酸イミド共重合体の溶液にポリアミン等の架橋剤を添加して架橋させることによって架橋ポリコハク酸イミド共重合体30 が得られる。使用するポリコハク酸イミド共重合体の分子量は、特に限定されないが、高い方が保水材としての能力が高くなる。一般的に、3万以上、好ましくは6万以上、より好ましくは9万以上である。

【0074】架橋ポリコハク酸イミド共重合体の製造に使用される溶媒は、ポリコハク酸イミド共重合体を溶解できるもの、もしくは架橋剤を溶解できるものであればよく、化学反応に用いられる一般的な溶媒はいずれも使用できる。この中で、ポリコハク酸イミド共重合体もしくはポリコハク酸イミド共重合体を溶解できるものが好ましく、例えばN、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、N、N'-ジメチルイミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド、スルホラン等が挙げられる。この中でポリコハク酸イミド共重合体の溶解性が高いN、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミドが特に好ましい。これらの溶媒は、単独でも、2種以上を混合して用いても構わない。

【0075】また、架橋反応を遅くする目的とか、原料もしくは生成物を分散させる等を目的として、必要により、ポリコハク酸イミド共重合体を溶解しない、もしくはわずかに溶解しない貧溶媒等を加えても構わない。貧溶媒は、特に限定されず、化学反応一般に使用される溶媒は、いずれであっても使用できる。

【0076】例えば、水、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール等のアルコール類、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、

ジブロビレングリコール等のグリコール類、メチルグリコソルブ、エチルグリコソルブ等のグリコソルブ類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル、石油エーテル、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン、デカリン、ジフェニルエーテル、アニソール、クレゾール等がある。

【0077】架橋ポリコハク酸イミド共重合体製造時のポリコハク酸イミド共重合体の濃度は、特に限定されないが、0.1～50重量%が好ましく、特に1～40重量%が好ましい。

【0078】架橋反応に使用される架橋剤としては、イミド環と反応する多官能性化合物であれば特に限定されないが、ポリアミン、ポリチオール等がある。一般に、ヒドラジン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、1,4-ブタンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、テトラデカメチレンジアミン、ヘキサデカメチレンジアミン、1-アミノ-2,2-ビス(アミノメチル)ブタン、テトラアミノメタン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン等の脂肪族ポリアミン、ノルボルネンジアミン、1,4-ジアミノシクロヘキサン、1,3,5-トリアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミン等の脂環式ポリアミン、フェニレンジアミン、トリレンジアミン、キシリレンジアミン等の芳香族ポリアミン、リジン、オルニチンに代表されるような塩基性アミノ酸もしくはそれらのエステル類、シスタミン等のモノアミノ化合物がジスルフィド結合により結合したもの及びその誘導体等のポリアミン、1,2-エタンジチオール、1,3-プロパンジチオール、1,4-ブタンジチオール、1,6-ヘキサンジチオール、ペンタエリスリチオール等の脂肪族ポリチオール、シクロヘキサンジチオール等の脂環式ポリチオール、キシリレンジチオール、ベンゼンジチオール、トルエンジチオール等の芳香族ポリチオール、トリメチロールプロパントリス(チオグリコレート)、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトプロピオネート)ペンタエリスリトールテトラキス(チオグリコレート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)ポリチオール等のエステル類が挙げられる。この中で好ましいのは、臭気小さく、ポリコハク酸イミド共重合体のイミド環との反応性が高いヒドラジン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、1,4-ブタンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、リジン、オルニチン、シスタミンが好ましい。

【0079】使用する架橋剤の量は、架橋剤の官能数、分子量によって決まる架橋度によるが、使用する用途の

種類によっても変わってくる。ここでは、便宜的に、架橋度とは架橋間の距離もしくは構成単量体の数、もしくはポリマー主鎖に対する架橋部分の割合の度合いを表すものと定義する。その使用量は特に限定されないが、架橋度が大きすぎると、樹脂の吸水量が低下し、反対に架橋度が小さすぎると水溶性となり、吸水性を示さなくなるので、適当な架橋度に調整する必要がある。ポリコハク酸イミド共重合体の単量体単位に対して0.1～30モル%が好ましく、特に1～20モル%が好ましい。架橋反応は、必要により触媒を用いてもよい。触媒としては、一般的に、塩基触媒が用いられる。

【0080】塩基触媒としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等のアルカリ金属水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム等のアルカリ金属炭酸塩、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等のアルカリ金属炭酸水素塩、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム等のアルカリ金属酢酸塩、シュウ酸ナトリウム等のアルカリ金属塩、アンモニア等の無機系試剤、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリエタノールアミン、トリプロパノールアミン、トリブタノールアミン、トリペンタノールアミン、トリヘキサノールアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジベンジルアミン、エチルメチルアミン、メチルブチルアミン、ブチルメチルアミン、メチルペンチルアミン、メチルヘキシルアミン、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、ヘキサデシルアミン、ピリジン、ピコリン、キノリン等のアミンが挙げられる。また、架橋反応を遅くする目的のために、酸を添加しても構わない。

【0081】架橋反応後の反応生成物は、吸水性樹脂に誘導するには残りのイミド環を加水分解する。このとき、架橋反応後の反応生成物は、系外に取り出しても、必要により、そのまま連続的にイミド環の開環反応を行ってもよい。また、得られた混合物がゲル状もしくはブロック体の場合は粉碎してから次の加水分解に進むと効率的である。また、系外に反応生成物を取り出す場合は、場合によっては反応生成物を乾燥して用いても、そのまま、溶媒で濡れた状態で次の工程へ進んでも構わない。

【0082】(5) 架橋ポリコハク酸イミド共重合体の用途

以上説明したように、ポリコハク酸イミド共重合体と架橋剤とを反応させることにより、架橋ポリコハク酸イミド共重合体を、簡易なプロセスにより、高い生産性で製造できる。この架橋反応において、ポリコハク酸イミド

共重合体の一部のイミド環は架橋剤と反応し開環する。そして、得られた架橋ポリコハク酸イミド共重合体の残りのイミド環をアルカリ加水分解すれば、良好な架橋ポリアスパラギン酸系樹脂が得られる。すなわち、この架橋ポリコハク酸イミド共重合体は、架橋ポリアスパラギン酸系樹脂を製造するための中間体として非常に有用である。

【0083】架橋ポリコハク酸イミド共重合体の残りのイミド環の加水分解する場合は特願平9-68185号に記載の方法にて容易に実施できる。すなわち、水と水混和性有機溶媒混合液中、無機もしくは有機塩の水溶液中、或いは40乃至100℃の温水中にて加水分解を行う方法であり、これらの複数を組み合わせて使用しても構わない。

【0084】また、アルカリにてイミド環を加水分解する代わり、親水基を有するアミン等を反応させることで高吸水性の樹脂を得ることもできる。この反応に用いられる親水基としては特に限定されないが、カルボキシル基を含む炭化水素基、スルホン基を含む炭化水素基等が挙げられる。

【0085】ただし、この架橋ポリコハク酸イミド共重合体の用途は、その中間体の用途に限定されない。架橋ポリコハク酸イミド共重合体自体を樹脂材料として、種々の用途に使用可能である。また、後に述べる「架橋ポリコハク酸イミド共重合体の使用の形態」の欄で説明するものと同様の使用形態を採り得る。その使用時の形状も、後に述べる「架橋ポリコハク酸イミド共重合体の形状」の欄で説明するものと同様の形状にすることができる。この架橋ポリコハク酸イミド共重合体の形状、粒子径、粒度は特に限定されないが、架橋ポリコハク酸イミド共重合体として使用するか、さらに誘導した樹脂として使用するか、どういった用途に使用するかによって変わってくる。

【0086】(6) 架橋ポリコハク酸イミド共重合体の形状、粒子径

架橋ポリコハク酸イミド共重合体の形状は、不定形破砕状、球状、粒状、顆粒状、造粒状、リン片状、塊状、パール状、微粉末状、繊維状、棒状、フィルム状、シート状等種々のものが使用でき、架橋ポリコハク酸イミド及びそれを加水分解して得られる架橋ポリアスパラギン酸系樹脂の用途によって好ましい形状を使用できる。また、繊維状基材や多孔質状や発泡体あるいは造粒物であってもよい。

【0087】例えば、架橋ポリコハク酸イミド共重合体を加水分解して、止水材等の樹脂への練り混み等に用いる場合は細かい粒子が好ましく、架橋ポリコハク酸イミド共重合体も細かい粒子になっていたほうが好ましい。例えば、0.1~100μmが好ましく、0.1~10μmがより好ましい。また、架橋ポリコハク酸イミド共重合体を樹脂等に分散して使用する場合は同様に粒子は

小さいほうが好ましい。

【0088】(7) 架橋ポリコハク酸イミド共重合体の使用の形態

架橋ポリコハク酸イミド共重合体の使用の形態は、特に限定されるものではなく、単独でも、他の素材と組み合わせて使用してもよい。

【0089】例えば、他の樹脂と組合せて用いる場合、熱可塑性樹脂に混練りして射出成形等にて成形する方法、前記以外の構成樹脂の構成モノマーと、架橋ポリコハク酸イミド共重合体又は架橋ポリアスパラギン酸系樹脂及び必要により開始剤を混合後、光もしくは熱等で重合する方法、樹脂と架橋ポリコハク酸イミド共重合体又は架橋ポリアスパラギン酸系樹脂を溶剤に分散させ、キャストし、溶剤を除去する方法、プレポリマーと架橋ポリコハク酸イミド共重合体又は架橋ポリアスパラギン酸系樹脂を混合後、架橋する方法、樹脂と架橋ポリコハク酸イミド共重合体又は架橋ポリアスパラギン酸系樹脂を混合後、架橋する方法等がある。

【0090】架橋ポリコハク酸イミド共重合体又は架橋ポリアスパラギン酸系樹脂の成型品としては、特に限定されるものではなく、固形物、シート、フィルム、繊維、不織布、発泡体、ゴム等として使用できる。また、その成型方法も特に限定されるものではない。

【0091】一方、架橋ポリコハク酸イミド共重合体又は架橋ポリアスパラギン酸系樹脂は、単独でも、他の素材との組み合わせによる複合体でも構わない。複合体の構造は特に限定されないが、例えば、バルブ層、不織布等にはさみ、サンドイッチ構造にする方法、樹脂シート、フィルムを支持体として多層構造とする方法、樹脂シートにキャストし、二層構造とする方法等がある。例えば、架橋ポリアスパラギン酸系樹脂をシート状に成形加工すれば、吸水性シート（吸水性フィルムも包含する）が得られる。

【0092】また、架橋ポリアスパラギン酸系樹脂は、必要により、1種以上の他の吸水性樹脂と混合して用いても良い。また、必要により、食塩、コロイダルシリカ、ホワイカーボン、超微粒子状シリカ、酸化チタン粉末等の無機化合物、キレート剤等の有機化合物を添加しても構わない。さらに酸化剤、酸化防止剤、還元剤、紫外線吸収剤、抗菌剤、殺菌剤、防カビ剤、肥料、香料、消臭剤、顔料等を混合しても構わない。

【0093】架橋ポリアスパラギン酸系樹脂は、ゲル状でも固形物としても使用できる。例えば、農園芸用保水材、切り花延命剤、ゲル芳香剤、ゲル消臭剤等に使用する場合はゲルとして用い、紙おむつ用吸収体等は固形状として用いる。

【0094】(8) 架橋ポリコハク酸イミド共重合体の用途

架橋ポリコハク酸イミド共重合体の用途は特に限定されない。例えば、その加水分解物である架橋ポリアスパラ

ギン酸系樹脂は、従来の吸水性樹脂が使用できる用途のいずれにも使用できる。

【0095】例えば、生理用品、紙おむつ、母乳パット、使い捨て雑巾等の衛生用品、創傷保護用ドレッシング材、医療用アンダーパット、パップ剤等の医療用品、ベット用シート、携帯用トイレ、ゲル芳香剤、ゲル消臭剤、吸汗性繊維、使い捨てカイロ等の生活用品、シャンプー、セット用ジェル剤、保湿剤等のトイレタリー用品、農・園芸用の保水材、切り花の延命剤、フローラルフォーム（切り花の固定化材）、育苗用苗床、水耕栽培植生シート、種子テープ、流体播種用媒体、結露防止用農業用シート等の農・園芸用品、食品用トレー用鮮度保持材、ドリップ吸収性シート等の食品包装材、保冷材、生鮮野菜運搬用吸水性シート等の運搬用資材、結露防止用建築材料、土木・建築用のシーリング材、シールド工法の逸泥防止剤、コンクリート混和剤、ガスケット・パッキング等の土木建築資材、電子機器、光ファイバー等のシール材、通信ケーブル用止水材、インクジェット用記録紙等の電気機器関連資材、汚泥の凝固剤、ガソリン、油類の脱水、水分除去剤等の水処理剤、除染用のり、水膨潤性玩具、人工雪、徐放性肥料、徐放性農薬、徐放性薬剤、湿度調整材、帯電防止剤等が挙げられる。

【0096】

【実施例】以下実施例によって本発明をより具体的に説明するが、本発明は実施例のみに限定されるものではない。以下の実施例及び比較例において「部」とは「重量部」を意味する。なお、実施例では共重合体を評価するのに、吸水性樹脂へとて、その評価を行った。また、実施例中の吸水量測定、生分解性は、以下の方法にて測定した。

【0097】(1) ティーバック法

吸水量の測定は蒸留水、生理食塩水を対象として行った。すなわち、蒸留水の場合は吸水性樹脂約0.03部、生理食塩水の場合は吸水性樹脂約0.1部を不織布製のティーバック（80mm×50mm）に入れ、過剰の溶液中に浸して該樹脂を1時間膨潤させた後、ティーバックを引き上げて1分間水切りを行い、重量を測定した。同様な操作をティーバックのみで行った場合をブランクとして、測定値からブランクの重量と吸水性樹脂の重量を減じた値を、吸水性樹脂の重量で除した値を吸水量（g/樹脂1g）とした。なお、生理食塩水は0.9重量%塩化ナトリウム水溶液である。

【0098】(2) 生分解性の測定

また、生分解性はコンポスト法にて測定した。コンポスト法は、ASTM D-5338.92の応用であるISO CD 14855に準じて行った。すなわち、まず試験サンプルに含まれる炭素量を元素分析にて測定した。次に、15部の試験サンプルを800部のイノキュラムに加え、58℃にて80日間行い、生成した二酸化炭素の量を測定して、試験サンプルに含まれる炭素量を

二酸化炭素に換算した量に対する発生二酸化炭素量を生分解率（%）として表した。ここで、生分解しやすいサンプルの中には、イノキュラム中の炭素分までも、分解促進するものもあり、この場合、100%を超える値となるものもある。

【0099】(3) 分子量の測定

分子量の測定は、ポリスチレンを標準物質としたゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によった。

10 【0100】実施例1

ロータリーエバポレーター中に、アスバラギン酸100部、6-アミノヘキサン酸4.9部、ポリリン酸50部を装入し、回転しながら15mmHgの減圧下に、150℃まで1時間かけて昇温し、この温度にて2時間回転させた後、さらに200℃にて4時間反応させた。得られた混合物にDMF400部を加え、溶解した。得られた溶液を水2000部に排出し、沈殿物を吸引濾過して集め、水で十分に洗浄した。60℃にて10時間乾燥後、ポリコハク酸イミド-アミノヘキサン酸共重合体71部が得られた。この共重合体の分子量はポリスチレン換算で8万5千であった。こうして得られた共重合体50部とDMF200部を混合して、溶解し、ヘキサメチレンジアミン1.38部を蒸留水5部に溶解した水溶液を、窒素気流下に10分かけて加え、室温で30分間攪拌後、攪拌を止め、20時間反応した。反応物を刃付き攪拌翼がついたミキサーに移送し、蒸留水200部とメタノール200部を加え、8000rpmにて5分間ゲルを細断し、苛性ソーダ14.5部を蒸留水58部に溶解した水溶液を系内のpHが12以下になるように滴下した。滴下後、さらに24時間攪拌後、生成物をメタノール300部へ排出し、1時間攪拌後、沈殿物を吸引濾過して集め、60℃で乾燥し、架橋ポリアスバラギン酸-アミノヘキサン酸共重合体76部が得られた。この吸水性ポリマーの吸水量は蒸留水で650倍、生理食塩水で64倍であり、生分解率は94%と良好な生分解性を示した。

【0101】実施例2

実施例1において6-アミノヘキサン酸の代わりに、ポリアクリル酸ソーダ（分子量150万）1.7部を用いて、実施例1と同様にして処理した。得られたポリコハク酸イミド-アクリル酸共重合体の分子量は40万であり、さらに架橋、加水分解反応を行い、乾燥後、架橋ポリアスバラギン酸-アクリル酸共重合体72部が得られた。この吸水性ポリマーの吸水量は蒸留水で96.0倍、生理食塩水で74倍であり、生分解率は97%と良好な生分解性を示した。

【0102】実施例3

実施例1において6-アミノヘキサン酸の代わりに、p-キシリレンジアミン4.5部を用いて、実施例1と同様にして処理した。得られたポリコハク酸イミド-キシ

リレンジアミン共重合体の分子量は7.7万であり、さらに架橋、加水分解反応を行い、乾燥後、架橋ポリアスパラギン酸-キシリレンジアミン共重合体67部が得られた。この吸水性ポリマーの吸水量は蒸留水で460倍、生理食塩水で61倍であり、生分解率は89%と良好な生分解性を示した。

【0103】比較例1

架橋ポリアクリル酸系樹脂(日本触媒(株)製、アクアリックCAW)を用いて実施例1と同様に吸水量を測定したところ、吸水量は蒸留水で350倍、生理食塩水で55倍であった。一方、生分解性試験を行ったところ、生分解率は2.8%であり、ほとんど生分解性を示さなかった。

【0104】比較例2

使い捨て紙おむつ「メリーズ」(株)花王製)を分解し、吸水性樹脂を得た。この樹脂を用いて実施例1と同様に吸水量を測定したところ、吸水量は蒸留水で320倍、生理食塩水で59倍であった。一方、生分解性試験を行ったところ、生分解率は2.6%であり、ほとんど生分解性を示さなかった。

【0105】比較例3

使い捨て紙おむつ「ウルトラ・ムーニー」(ユニチャーム(株)製)を分解し、吸水性樹脂を得た。この樹脂を用いて実施例1と同様に吸水量を測定したところ、吸水量は蒸留水で400倍、生理食塩水で74倍と高かったが、生分解性試験を行ったところ、生分解率は2.6%であり、ほとんど生分解性を示さなかった。

【0106】比較例4

* 使い捨て紙おむつ「エリエールフレンド」(大王製紙(株)製)を分解し、吸水性樹脂を得た。この樹脂を用いて実施例1と同様に吸水量を測定したところ、吸水量は蒸留水で740倍、生理食塩水で75倍と高かったが、生分解性試験を行ったところ、生分解率は1.2%であり、ほとんど生分解性を示さなかった。

【0107】比較例5

窒素気流下、架橋剤リジンメチルエステル・2塩酸塩6部を200部のDMFに懸濁し、6部のトリエチルアミンで中和した。該溶液に分子量13万のポリコハク酸イミド共重合体50部を250部のDMFに溶解した溶液を装入し、1時間室温で攪拌後、12部のトリエチルアミンを適下し、室温で40時間反応させた。反応液をエタノールに排出し、乾燥して架橋ポリマー50部を得た。得られたポリマー26部を5000部の水に懸濁し、2NのNaOH水溶液を適下し、pHを9~11に調整しながら、残りのイミド環の加水分解を行った。得られた反応懸濁液をエタノールに排出し、ろ過、乾燥して吸水性樹脂28部を得た。この吸水性樹脂を用いて実施例1と同様に生分解性試験を行ったところ、生分解率は103%であり、良好な生分解性を示した。しかし、吸水量を測定したところ、吸水量は蒸留水で160倍、生理食塩水で48倍と低かった。

【0108】

【発明の効果】紙オムツ用、農・園芸用等に使用される吸水体として、使用後、もしくは廃棄後に生分解性することで地球環境に優しく、吸水能に優れた吸水性樹脂等の前駆体が得られるようになった。

フロントページの続き

(72)発明者 玉谷 弘明
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
化学株式会社内